

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-110249
(43)Date of publication of application : 22.04.1994

(51)Int.Cl. G03G 9/083
G03G 9/087
G03G 9/08

(21)Application number : 04-261912
(22)Date of filing : 30.09.1992

(71)Applicant : CANON INC
(72)Inventor : TANIGAWA HIROHIDE
JINBO MASASHI
KONUMA TSUTOMU
KAWAKAMI HIROAKI
FUJIWARA MASAJI

(54) TONER FOR DEVELOPING ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a toner for developing an electrostatic charge image excellent in developing property and durability, preventing the scraping of an org. photosensitive body, capable of giving a stable image and not causing filming or melt sticking.

CONSTITUTION: This toner for developing an electrostatic charge image contains at least a bonding resin, wax and a magnetic substance. The magnetic substance has $\leq 0.2\mu\text{m}$ average particle diameter and the wax is the one subjected to classification by mol.wt. and having ≤ 4 penetration, ≥ 0.93 density and $\leq 200\text{cP}$ melt viscosity at 140°C .

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.09.1998
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number] 3109922
[Date of registration] 14.09.2000
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-110249

(43)公開日 平成6年(1994)4月22日

(51)Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

G 0 3 G 9/083

9/087

9/08

G 0 3 G 9/ 08

3 0 1

3 2 1

審査請求 未請求 請求項の数 1(全 10 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-261912

(22)出願日 平成4年(1992)9月30日

(71)出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)発明者 谷川 博英

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(72)発明者 神保 正志

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(72)発明者 小沼 努

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(74)代理人 弁理士 丸島 儀一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 静電荷像現像用トナー

(57)【要約】

【目的】 現像性及び耐久性に優れ、かつ有機感光体の削れを防止し、安定した画像を与えることができ、フィルミング及び融着の発生しない静電荷像現像用トナーを提供することである。

【構成】 少なくとも結着樹脂、ワックス及び磁性体を含有する静電荷像現像用トナーにおいて、該磁性体は、0.2 μ m以下の平均粒径を有しており、該ワックスは、4以下の針入度、0.93以上の密度及び200cP以下の140℃における熔融粘度を有しており、かつ分子量で分別を行ったワックスであることを特徴とする静電荷像現像用トナーである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも結着樹脂、ワックス及び磁性体を含有する静電荷像現像用トナーにおいて、該磁性体は、 $0.2\mu\text{m}$ 以下の平均粒径を有しており、該ワックスは4以下の針入度、 0.93 以上の密度及び 200cP 以下の 140°C における熔融粘度を有しており、かつ分子量で分別を行ったワックスであることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電子写真法、静電記録法、磁気記録法に用いられる静電荷像現像用トナーに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、電子写真法としては米国特許第2,297,691号明細書、特公昭42-23910号公報及び特公昭43-24748号公報等に記載されている如く多数の方法が知られているが、一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に電氣的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーを用いて現像し、必要に応じて紙等の転写材にトナー画像を転写した後、加熱、圧力、加熱加圧或いは溶剤蒸気などにより定着し複写物を得るものであり、そして感光体上に転写せず残ったトナーは種々の方法でクリーニングされ、上述の工程が繰り返される。

【0003】近年このような複写装置は、単なる一般にいうオリジナル原稿を複写するための事務処理用複写機というだけでなく、コンピュータの出力としてのプリンターあるいは個人向けのパーソナルコピーという分野で使われ始めた。

【0004】そのため、より小型、より軽量そしてより高速、より高信頼性が厳しく迫られてきており、機械は種々な点でよりシンプルな要素で構成されるようになってきている。その結果、トナーに要求される性能はより高度になり、トナーの性能向上が達成できなければよりすぐれた機械が成り立たなくなっている。

【0005】静電荷像を現像するための現像方法として、トナーのみよりなる1成分現像剤を用いる現像方法が各種提案されているが、中でも、磁性を有するトナー粒子より成る現像剤を用いる方法に優れたものが多い。

【0006】しかしながら、このような現像方式はシンプルで軽く小さい現像器という特徴のため逆に、この方式に使われるトナーは従来トナー以上により帯電状態が安定していないと全体として優れた画像性、耐久性、安定性を得られない。すなわち、かかる磁性体の性能がトナーの性能にそのまま反映される場合が多いということである。

【0007】磁性トナーに使われる材料のなかで特に磁性体は磁性トナー全体に対して重量で $20\sim70$ 重量%含有されているため磁性トナーの性能を大きく左右す

る。

【0008】ここで、特開昭56-104336号公報に立方形状の磁性体をもちいた磁性トナーや特開昭59-64852号公報に球状もしくは丸みを帯びた磁性体をもちいた磁性トナーが開示されている。

【0009】また、磁性トナー粒子を均一化する為に磁性体粒子を小粒化することが特開平3-101743号公報、特開平3-101744号公報等を開示されている。

10 【0010】しかしながら、このような磁性体を用いても、トナー粒子中に均一に分散させなければ十分な効果は得られない。また、磁性体粒子が小さくなると、トナー表面上に露出する磁性体が多くなり、トナー粒子の研摩作用が大きくなる。従って、有機感光体を用いた時には、感光ドラムの削れ量が大きくなり、寿命を短めてしまうことがあるという問題点を有している。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上述のごとき問題点を解決した静電荷像現像用トナーを提供することにある。

20 【0012】すなわち本発明の目的は、現像性、耐久性に優れた静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【0013】更に本発明の目的は有機感光体の削れを防止し、安定した画像を与える静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【0014】更に他の目的は、フィルミング、融着の発生しない静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【0015】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明の目的は、以下の構成によって達成される。

30 【0016】すなわち、本発明は少なくとも結着樹脂、ワックス及び磁性体を含有する静電荷像現像用トナーにおいて、該磁性体は、 $0.2\mu\text{m}$ 以下の平均粒径を有しており、該ワックスは4以下の針入度、 0.93 以上の密度及び 200cP 以下の 140°C における熔融粘度を有しており、かつ分子量で分別を行ったワックスであることを特徴とする静電荷像現像用トナーに関する。

【0017】ここでいう、磁性体の平均粒径とは、透過型電子顕微鏡により得られた、1万倍の磁性体の写真を4倍に拡大し、4万倍の写真とした後、ランダムに300個の磁性体を選び、その径をデジタイザーにより実測し、その径と個数から、個数平均を求めるものである。なお、径は水平方向フェレ径である。

【0018】本発明者らが鋭意研究を行なった結果、磁性体の粒径は、現像におけるトナーの帯電の安定化と、現像でのトナーの選択性、他に定着性などに関係していることを見出した。

50 【0019】特に、トナーに対する帯電付与部材である現像スリーブと、強く摩擦帯電する状況下においても、必要以上に帯電量が上昇しないように、コントロールす

ることができる。これは、従来実用化されているより、小さい粒径の磁性体で粒度分布のそろっているものを用いることによりトナーの表面付近に従来トナーより多くの磁性体粒子が存在するようになるため、トナー表面が微視的に見ても、均一化してくるためである。すなわち、トナーが現像スリーブと摩擦帯電するとき、従来トナーではスリーブと接する部分がトナー表面の磁性体の全くない所であったりすると、トナー表面の帯電はそこだけ高くなり、帯電が不均一なトナーとなる。これを磁性体の含有量を増して同様の効果を得ようとすると、トナー1個の磁気力も増加するため、トナーが現像スリーブから離れにくくなり画像濃度の低下や定着性の悪化などを招き、好ましくない。

【0020】従って本発明においては、磁性体は $0.2\mu\text{m}$ 以下の平均粒径を有していることが必要であり、好ましくは $0.10\sim 0.20\mu\text{m}$ の平均粒径を有していることが良く、より好ましくは $0.14\mu\text{m}\sim 0.19\mu\text{m}$ の平均粒径を有していることが良い。

【0021】磁性体の平均粒径が $0.2\mu\text{m}$ よりも大きい場合には、粒度分布が広くなり、トナー中の磁性体の分布が不均一になり易く、特に低温低湿環境下で画像性、特に画像濃度及びカブリの発生防止を長期にわたって安定に維持することが難しくなる。また磁性体の平均粒径が極端に小さくなる場合には、磁性体の色が赤味をおびる傾向があり、かつ凝集力が大きくほぐれにくい分散性が悪くなり易く、耐久性及び画像安定性などが問題となってくる場合がある。

【0022】本発明に係る磁性体は $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 以下のかさ密度をしていることが好ましく、より好ましくは $0.9\text{g}/\text{cm}^3$ 以下、さらに好ましくは $0.2\sim 0.8\text{g}/\text{cm}^3$ 、より一層好ましくは $0.3\sim 0.7\text{g}/\text{cm}^3$ が良い。

【0023】磁性体のかさ密度が $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ より大きい場合には、熔融混練前のバインダー樹脂粉との混合時に磁性体及びバインダー樹脂粉それぞれのかさ密度の差から磁性体の偏在が起り易い。

【0024】熔融混練前の混合で磁性体の偏在が起るとトナー粒子間で磁性体含有量の違うものが生じ、それが原因でカブリが増大する。

【0025】磁性体のかさ密度の測定はJIS-K5101に準じて行う。

【0026】また、本発明に係る磁性体は $16\text{cc}/100\text{g}$ 以上の吸油量を有していることが好ましく、より好ましくは $18\text{cc}/100\text{g}$ が良い。

【0027】磁性体の吸油量が $16\text{cc}/100\text{g}$ 未満の場合には、結着樹脂中への分散性が低下する傾向にある。

【0028】磁性体の吸油量の測定は一定量の試料をガラス板にとってアマニ油を滴下し、試料がペースト状になった時の最小アマニ油量をもって吸油量とする。

【0029】さらに、本発明に係る磁性体は $6.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上のBET比表面積を有していることが好ましく、より好ましくは $6.5\text{m}^2/\text{g}$ 以上が良い。

【0030】磁性体のBET比表面積が $6.0\text{m}^2/\text{g}$ 未満の場合には、低湿下で帯電過剰による濃度低下を起し易い。

【0031】BET比表面積は、吸着ガスに窒素を用いたBET多点法により求めることができ、サンプルの前処理として 100°C で1時間の脱気を行う（例えば、湯浅アイオニクス社製の全自動ガス吸着量測定装置オートソープ1が利用できる）。

【0032】本発明で用いる磁性体としては、鉄、コバルト、ニッケルなどの強磁性金属粒子、あるいはマグネタイト、マグヘマイト、フェライトなどの強磁性鉄酸化物粒子、鉄、コバルト、ニッケル、マンガンから選ばれた2種以上からなる強磁性合金粒子などがある。

【0033】このような磁性体の中からマグネタイトについて記述する。

【0034】マグネタイトは、第一鉄塩溶液とアルカリ性水溶液を混合し、温度 $70\sim 100^\circ\text{C}$ 、 $\text{pH}10$ 以上の水酸化第一鉄を含む懸濁液を生成させ、次いで、該懸濁液に酸素含有ガスを通気することにより得られる。マグネタイト粒子の形状は、生成条件を選ぶことにより、球形や六面体、八面体などの多面体の磁性体を得ることができる。

【0035】アルカリ性水溶液は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物及び水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム等のアルカリ土類金属の水酸化物を使用することができる。

【0036】水酸化第一鉄を含む懸濁液中にケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム等の水可溶性ケイ酸塩（生成するマグネタイト粒子に対し SiO_2 ：換算で $0.1\sim 2.0$ 重量%）を存在させると生成するマグネタイトの粒径を更に良くすることができるので好ましい。

【0037】アルカリ性水溶液と第一鉄塩水溶液を混合して得られる水酸化第一鉄を含む温度 $70\sim 100^\circ\text{C}$ 、 $\text{pH}10$ 以上の懸濁液に加熱しながら酸素含有ガスを通気すると、粒度が微細で粒度分布もシャープである小さなマグネタイト粒子が得られる。

【0038】トナー中に含有させる磁性体の量としては樹脂成分 100 重量部に対し約 $20\sim 200$ 重量部、特に好ましくは $40\sim 150$ 重量部が良い。

【0039】 10K エルステッド印加での磁気特性が抗磁力(H_c) $20\sim 300$ エルステッド飽和磁化(σ_s) $50\sim 200\text{emu}/\text{g}$ 、残留磁化(σ_r) $2\sim 20\text{emu}/\text{g}$ のものが好ましい。

【0040】また、磁性体を圧粉処理、粉碎処理することも適度なかさ密度、吸油量を得る為に好ましい。

【0041】本発明に用いられるワックスは次のようなワックスから得られるものである。

【0042】パラフィンワックス及びその誘導体、モンタンワックス及びその誘導体、マイクロクリスタリンワックス及びその誘導体、フィッシュアトロプシュワックス及びその誘導体、ポリアルキレンワックス及びその誘導体などで、誘導体には酸化物や、ビニル系モノマとのブロック共重合物、グラフト変性物を含む。

【0043】その他、アルコール、脂肪酸、酸アミド、エステル、ケトン、硬化ひまし油及びその誘導体、植物系ワックス、動物系ワックス、鉱物系ワックス、ペトロラクトム等も利用できる。

【0044】それらの中でも特に好ましく用いられるワックスとしては、アルキレンを高圧下でラジカル重合あるいは低圧下でチーグラ触媒で重合した低分子量のアルキレンポリマー、高分子量のアルキレンポリマーを熱分解して得られるアルキレンポリマー、一酸化炭素、水素からなる合成ガスからアーグ法により得られる炭化水素の蒸留残分から、あるいはこれらを水素添加して得られる合成炭化水素などから、得られるワックスが用いられ、酸化防止剤が添加されていてもよい。

【0045】これらのワックスから、プレス発汗法、溶剤法、真空蒸留、分別結晶化（例えば、融液晶析及び結晶濾別が利用できる）等を利用してワックスを分子量により分別したワックスが本発明に用いられる。また分別後に、酸化やブロック共重合、グラフト変性を行ってもよい。

【0046】すなわち、これらの方法で、低分子量分を除去したもの、低分子量を抽出したもの、更にこれらから低分子量分を除去したものなどである。

【0047】母体として最も好ましいワックスは、金属酸化物系触媒（多くは2種以上の多元系）を使用した、一酸化炭素と水素の反応によって合成されるもの、例えばジントール法、ヒドロコール法（流動触媒床を使用）、あるいはワックス状物質が多く得られるアーグ法（固定触媒床を使用）により得られる炭素数が数百ぐらいまでの炭化水素（水素添加し目的物としたものが特に好ましい）や、エチレンなどのアルキレンをチーグラ触媒により重合した炭化水素が、分岐が少なく小さく、飽和の長い直鎖状炭化水素である。特に、アルキレンの重合によらない方法により合成された炭化水素ワックスがその構造や分別しやすい分子量分布であることから好ましいものである。

【0048】このようなワックスから分子量で分別したワックスを用いることにより、磁性体の分散性を向上させながら、耐ブロッキング性への悪影響を少なくすることができる。

【0049】これは、ワックスとして以下に述べる効果を有効に働く成分をより多く利用できるようになるためである。

【0050】また分子量分布において数平均分子量(Mn)は300~1200であることが好ましく、より好

ましくは350~1000であることが良く、重量平均分子量(Mw)は500~3600であることが好ましく、より好ましくは550~3000であることが良く、Mw/Mnは3以下であることが良く、より好ましくは2.5以下、さらに好ましくは2.0以下であることが良い。このような分子量分布を持たせることによりワックスに好ましい物理的特性を持たせることができる。

【0051】本発明に用いられるワックスは、200cP以下の140℃における熔融粘度を有することの特徴とし、好ましくは100cP以下、より好ましくは50cP以下である。

【0052】本発明のワックスは熔融粘度が小さいので、本発明の磁性体を熔融混練時に結着樹脂中にうまく分散させることができる。すなわち、磁性体の粒径が小さいので、凝集体ができやすいが、熔融ワックスが凝集体中に吸収され結着樹脂へのぬれ性が上がると共にほぐれやすくなり、熔融混練時に分散されやすくなる。したがって、ワックスの熔融粘度が小さく、磁性体の吸油量が大きい時に最も分散性が良くなる。ワックスの140℃における熔融粘度が200cPを越える場合には、凝集体中への吸収効率が悪くなり、分散を効果的に発揮できにくくなる。

【0053】つまり、本発明の磁性体は結着樹脂中へ十分に分散されて、磁性トナーの現像性、耐久性の向上を図れる。しかしながら、粒径の小さな磁性体が十分に分散されると、トナー表面上均一にかつ数多く露出するので、研磨作用が強くなり、有機感光体が削れ易くなる。本発明のワックスは4以下、好ましくは3以下の針入度、0.93以上、好ましくは0.94以上の密度を有することを特徴とし、トナーに滑り性を与えると共に、クリーニング性を向上させることができ、有機感光体の削れを少なくすることができる。また、80%以上の結晶化度を有することが好ましく、より好ましくは85%以上である。

【0054】ワックスは、密度が0.93以上、好ましくは結晶化度が80%以上である時に、トナーに効果的に滑り性を与える状態に分散させることができる。すなわち、トナー表面上に、適度のサイズを持って分散しているからと考えられる。また、針入度が4を越えたり、密度が0.93未満となったり、結晶化度が80%未満となると、効果が得られにくくなるばかりか、感光体上に融着を発生しやすくなってしまっているので好ましくない。更に、ワックスは130℃以下の軟化点を有することが好ましく、より好ましくは120℃以下である。ワックスの軟化点が130℃を越えると、耐オフセット性に影響を及ぼすようになる。

【0055】さらに、本発明に用いられるワックスは、示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において昇温時の吸熱ピークのオンセット温度が、50~110℃

の範囲にあることが好ましい。

【0056】昇温時には、ワックスに熱を与えた時の変化を見ることができワックスの転移融解に伴う吸熱ピークが観測される。ピークのオンセット温度が50～110℃の範囲内にあることにより現像性、耐ブロッキング性、低温定着性を満足することができる。ピークのオンセット温度が50℃未満の場合は、ワックスの変化温度が低過ぎ、耐ブロッキング性が劣ったり、昇温時の現像性に劣るトナーになりやすく、110℃を越える場合には、ワックスの変化温度が高過ぎ、十分な定着性が得られなくなる。

【0057】本発明におけるDSC測定では、ワックスの熱のやり取りを測定しその挙動を観測するので、測定原理から高精度の内熱式入力補償型の示差走査熱量計で測定することが好ましく、例えば、パーキンエルマー社製のDSC-7が利用できる。

【0058】測定方法は、ASTM D3418-82に準じて行う。本発明に用いられるDSC曲線は1回昇温、降温させ前履歴を取った後、温度速度10℃/minで昇温させた時に測定されるDSC曲線を用いる。各温度の定義は次のように定める。

【0059】吸熱ピークのオンセット温度
昇温時のDSC曲線の微分値が最初に極大となる点における曲線の接線とベースラインとの交点の温度。

【0060】本発明において炭化水素系ワックスの分子量分布はゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により次の条件で測定される。

【0061】(GPC測定条件) 装置: GPC-150C (ウオーターズ社)

カラム: GMH-HT30cm2連 (東ソー社製)

温度: 135℃

溶媒: o-ジクロロベンゼン (0.1%アイオノール添加)

流速: 1.0ml/min

試料: 0.15%の試料を0.4ml注入

【0062】以上の条件で測定し、試料の分子量算出にあたっては単分散ポリスチレン標準試料により作成した分子量校正曲線を使用する。さらに、Mark-Houwink粘度式から導き出される換算式でポリエチレン換算などワックスに応じた換算をすることによって算出される。

【0063】本発明におけるワックス類の針入度は、JIS K-2207に準拠し測定される値である。具体的には、直径約1mmで頂角9°の円錐形先端を持つ針を一定荷重で貫入させた時の貫入深さを0.1mmの単位で表した数値である。本発明中での試料条件は試料温度が25℃、加重100g、貫入時間5秒である。

【0064】また熔融粘度は、ブルックフィールド型粘度計を用いて測定される値であり、条件は、測定温度140℃、ずり速度1.32rpm、試料10mlであ

る。軟化点はJIS K2207に準じて測定される値である。

【0065】結晶化度とは、X線回折法によるもので、結晶による回折パターンはシャープなピークになり、非晶質による散乱は、非常にブロードなハローとなる。結晶質と非晶質が混在している場合には、試料全体に対する結晶質の割合を結晶化度という。X線の全散乱強度(コンプトン散乱を除いた干渉性散乱の強度)は、結晶質と非晶質の量比にかかわらず常に一定になる。従って、次式によって結晶化度 χ (%)が求められる。

【0066】

$$\chi(\%) = I_c / (I_c + I_a) \times 100$$

I_c : 未知試料の結晶質部分の散乱強度のピーク面積

I_a : 未知試料の非晶質部分の散乱強度のピーク面積

【0067】これら炭化水素系ワックスの含有量は、結着樹脂100重量部に対し20重量部以内で用いられ、0.5～10重量部で用いるのが効果的であり、他のワックス類と併用しても構わない。

【0068】本発明のトナーに使用される結着樹脂としては、下記の結着樹脂の使用が可能である。

【0069】例えば、ポリスチレン、ポリp-クロロスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレンおよびその置換体の単重合体; スチレン-p-クロロスチレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、スチレン- α -クロロメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体などのスチレン系共重合体; ポリ塩化ビニル、フェノール樹脂、天然変性フェノール樹脂、天然樹脂変性マレイン酸樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリ酢酸ビニル、シリコン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン、ポリアミド樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、キシレン樹脂、ポリビニルブチラール、テルペン樹脂、クマロンインデン樹脂、石油系樹脂などが使用できる。好ましい結着物質としては、スチレン系共重合体もしくはポリエステル樹脂がある。

【0070】スチレン系共重合体のスチレンモノマーに対するコモノマーとしては、例えば、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドなどのような二重結合を有するモノカルボン酸もしくはその置換体;

例えば、マレイン酸、マレイン酸ブチル、マレイン酸メチル、マレイン酸ジメチルなどのような二重結合を有するジカルボン酸およびその置換体；例えば塩化ビニル、酢酸ビニル、安息香酸ビニルなどのようなビニルエステル類；例えばエチレン、プロピレン、ブチレンなどのようなエチレン系オレフィン類、例えばビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトンなどのようなビニルケトン類；例えばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルなどのようなビニルエーテル類；等のビニル単量体が単独もしくは2つ以上用いられる。

【0071】スチレン系重合体またはスチレン系共重合体は架橋されていてもよく、また他の樹脂と混合して用いても良い。

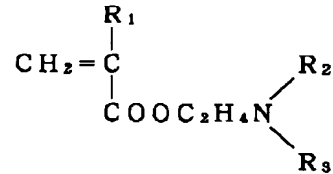
【0072】結着樹脂の架橋剤としては、主として2個以上の重合可能な二重結合を有する化合物が用いてもよい、例えばジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンなどのような芳香族ジビニル化合物；例えばエチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブタジオールジメタクリレートなどのような二重結合を2個有するカルボン酸エステル；ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホンなどのジビニル化合物；および3個以上のビニル基を有する化合物；が単独もしくは混合物として用いられる。

【0073】本発明のトナーには荷電制御剤をトナー粒子に配合（内添）、またはトナー粒子と混合（外添）して用いることが好ましい。荷電制御剤によって、現像システムに応じた最適の荷電量コントロールが可能となり、特に本発明では粒度分布と荷電とのバランスをさらに安定したものとすることが可能である。正荷電制御剤としては、ニグロシン及び脂肪酸金属塩等による変性物；トリブチルベンジルアンモニウム-1-ヒドロキシー-4-ナフトスルホン酸、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレートなどの四級アンモニウム塩、及びこれらの類似体であるホスホニウム塩等のオニウム塩及びこれらのレーキ顔料、トリフェニルメタン染料及びこれらのレーキ顔料、（レーキ化剤としては、りんタングステン酸、りんモリブデン酸、りんタングステンモリブデン酸、タンニン酸、ラウリン酸、没食子酸、フェリシアン化物、フェロシアン化物など）高級脂肪酸の金属塩；ジブチルスズオキサイド、ジオクチルスズオキサイド、ジシクロヘキシルスズオキサイドなどのジオルガノスズオキサイド；ジブチルスズボレート、ジオクチルスズボレート、ジシクロヘキシルスズボレートなどのジオルガノスズボレート類；これらを単独或いは2種類以上組合せて用いることができる。これらの中でも、ニグロシン系、四級アンモニウム塩、トリフェニルメタン顔料の如き荷電制御剤が特に好ましく用いられる。

【0074】また、一般式

【0075】

【外1】



【R₁ : H, CH₃】

R₂, R₃ : 置換または未置換のアルキル基（好ましくはC₁ ~ C₄）で表わされるモノマーの単重合体；前述したスチレン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルの如き重合性モノマーとの共重合体を正荷電性制御剤として用いることができる。この場合、これらの荷電制御剤は結着樹脂（の全部または一部）としての作用をも有する。

【0076】負荷電制御剤としては下記物質がある。

【0077】例えば有機金属錯体、キレート化合物が有効であり、モノアゾ金属錯体、アセチルアセトン金属錯体、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族ダイカルボン酸系の金属錯体がある。他には、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族モノ及びポリカルボン酸及びその金属塩、無水物、エステル類、ビスフェノール等のフェノール誘導体類などがある。

【0078】上述した荷電制御剤（結着樹脂としての作用を有しないもの）は、微粒子状として用いることが好ましい。この場合、この荷電制御剤の個数平均粒径は、具体的には4 μm以下（更には3 μm以下）が好ましい。

【0079】現像剤に内添する際、このような荷電制御剤は、結着樹脂100重量部に対して0.1~20重量部（更には0.2~10重量部）用いることが好ましい。

【0080】本発明のトナーに於いては、帯電安定性、現像性、流動性、耐久性向上の為、シリカ微粉末を添加することが好ましい。

【0081】本発明に用いられるシリカ微粉末は、BET法で測定した窒素吸着による比表面積が30 m²/g以上（特に50~400 m²/g）の範囲内のものが良好な結果を与える。トナー100重量部に対してシリカ微粉末0.01~8重量部、好ましくは0.1~5重量部使用するのが良い。

【0082】又、本発明に用いられるシリカ微粉末は、必要に応じ、疎水化、帯電性コントロール、などの目的でシリコーンワニス、各種変性シリコーンワニス、シリコーンオイル、各種変性シリコーンオイル、シランカップリング剤、官能基を有するシランカップリング剤、その他の有機ケイ素化合物等の処理剤で、あるいは種々の処理剤で併用して処理されていることも好ましい。

【0083】他の添加剤としては、例えばテフロン粉

末、ステアリン酸亜鉛粉末、ポリ弗化ビニリデン粉末の如き滑剤粉末、中でもポリ弗化ビニリデンが好ましい。あるいは酸化セリウム粉末、炭化ケイ素粉末、チタン酸ストロンチウム粉末等の研磨剤、中でもチタン酸ストロンチウムが好ましい。あるいは例えば酸化チタン粉末、酸化アルミニウム粉末等の流動性付与剤、中でも特に疎水性のものが好ましい。ケーキング防止剤、あるいは例えばカーボンブラック粉末、酸化亜鉛粉末、酸化アンチモン粉末、酸化スズ粉末等の導電性付与剤、また逆極性の白色微粒子及び黒色微粒子を現像性向上剤として少量用いることもできる。

【0084】本発明に係る静電荷像現像用トナーを作製するには結着樹脂、ワックス、金属塩ないしは金属錯体、着色剤としての顔料、又は染料、磁性体、必要に応じて荷電制御剤、その他の添加剤等を、ヘンシェルミキサー、ボールミル等の混合機により充分混合してから加熱ロール、ニーダー、エクストルーダーの如き熱混練機を用いて熔融混練して樹脂類を互いに相溶せしめた中に金属化合物、顔料、染料、磁性体を分散又は溶解せしめ、冷却固化後粉碎及び分級を行って本発明に係るところのトナーを得ることが出来る。

*

第1表 磁性体物性

	個数平均粒径 (μm)	BET比表面積 (m^2/g)	かさ密度 (g/cm^3)	吸油量 ($\text{g}/100\text{g}$)	形状
磁性体1	0.16	8.2	0.38	24.0	八面体
磁性体2	0.19	7.1	0.50	29.1	八面体
磁性体3	0.17	8.9	0.73	19.6	六面体
磁性体4	0.14	9.2	0.42	21.6	八面体
磁性体5	0.12	10.8	0.70	17.5	球形
磁性体6	0.27	6.3	0.65	21.4	八面体

【0090】

【表2】

*【0085】さらに必要に応じ所望の添加剤をヘンシェルミキサー等の混合機により充分混合し、本発明に係る静電荷像現像用トナーを得ることができる。

【0086】

【実施例】以下具体的実施例によって、本発明を説明するが、本発明はなんらこれらに限定されるものではない。まず本発明に用いられる磁性体、ワックスについて述べる。

【0087】磁性体は、マグネタイトの生成条件を後処理条件を変え種々の磁性体を得、その物性を第1表に記す。

【0088】アーク法により合成されたワックスからワックスA、ワックスBを分別結晶化により得た。チーグラー触媒を用いて、エチレンを低圧重合し、比較的分子量のワックスを得、分子量分別により、低分子量分をある程度除去しワックスCを得た。ポリアルキレンの熱分解より、ワックスDを得た。これらの物性を第2表及び第3表に記す。

【0089】

第2表 ワックスの物性

	針入度 (10 ⁻¹ mm)	密度 (g/cm ³)	結晶化度 (%)	熔融粘度 (cP)	軟化点 (°C)
ワックスA	0.5	0.96	88	17	116
ワックスB	2.0	0.94	89	8	96
ワックスC	1.5	0.95	90	13	119
ワックスD	4.5	0.93	75	165	121

【0091】

* * 【表3】
第3表 ワックスの物性

	数平均分子量 (Mn)	重量平均分子量 (Mw)	Mw/Mn	オンセット温度 (°C)
ワックスA	790	1250	1.58	67
ワックスB	500	710	1.42	65
ワックスC	580	1260	2.17	60
ワックスD	910	5660	6.22	30

【0092】実施例1

スチレン-ブチルアクリレート共重合体 100重量部
磁性体(1) 80重量部
ニグロシン 2重量部
ワックス(A) 4重量部

上記材料を予備混合した後、130°Cに設定した、2軸混練押し出し機によって熔融混練を行った。混練物を冷却後、粗粉碎し、ジェット気流を用いた粉碎機によって微粉碎し、更に風力分級機を用いて分級し、重量平均粒径8μmのトナーを得た。これら上記のトナー100重量部に対し正帯電疎水性コロイダルシリカ0.6重量部を外添した。

【0093】市販の電子写真複写機NP-1215(キヤノン社製)に得られたトナーを用いて種々の評価を行った。その結果を第4表に記す。

【0094】(耐久性試験)湿度10%、温度15°Cの環境で、20000枚の耐久試験を行い、画像濃度、かぶり、外添剤のフィルミング、融着、感光ドラムの削れ量(膜厚差が20,000枚あたり4.0μm以下であれば実用上使用可)を評価した。

【0095】(ブロッキング試験)約20gの現像剤を

30 100ccポリコップに入れ、50°Cで3日放置した後、目視で評価した。

【0096】優：凝集物は見られない

良：凝集物が見られるが容易に崩れる

可：凝集物が見られるが振れば崩れる

不可：凝集物をつかむ事ができ容易に崩れない

【0097】実施例2

スチレン-ブチルアクリレート共重合体 100重量部
磁性体(2) 80重量部
ニグロシン 2重量部

40 ワックス(B) 4重量部

上記材料を用い、実施例1と同様にして、トナーを調製し、評価しその結果を第4表に示す。

【0098】実施例3

スチレン-ブチルアクリレート共重合体 100重量部
磁性体(3) 80重量部
ニグロシン 2重量部

ワックス(C) 4重量部

上記材料を用い、実施例1と同様にして、トナーを調製し、評価しその結果を第4表に示す。

【0099】実施例4

スチレン-ブチルアクリレート共重合体 100重量部
 磁性体(4) 80重量部
 ニグロシン 2重量部
 ワックス(A) 4重量部
 上記材料を用い、実施例1と同様にして、トナーを調製し、評価しその結果を第4表に示す。

【0100】実施例5

スチレン-ブチルアクリレート共重合体 100重量部
 磁性体(5) 80重量部
 ニグロシン 2重量部
 ワックス(B) 4重量部
 上記材料を用い、実施例1と同様にして、トナーを調製し、評価しその結果を第4表に示す。

【0101】比較例1

スチレン-ブチルアクリレート共重合体 100重量部*

第4表 画像評価一覧

*磁性体(6) 80重量部
 ニグロシン 2重量部
 ワックス(C) 4重量部
 上記材料を用い、実施例1と同様にして、トナーを調製し、評価しその結果を第4表に示す。

【0102】比較例2

スチレン-ブチルアクリレート共重合体 100重量部
 磁性体(1) 80重量部
 ニグロシン 2重量部
 ワックス(D) 4重量部
 上記材料を用い、実施例1と同様にして、トナーを調製し、評価しその結果を第4表に示す。

【0103】

【表4】

	耐 久 性						耐ブロッ キング性
	画像濃度		カブリ	融 管	フィルミン	ドラム削 れ量 μ m	
	スタート	10000枚					
実施例 1	1.42	1.41	◎	未発生	未発生	2.0	◎
実施例 2	1.40	1.40	◎	未発生	未発生	1.5	○
実施例 3	1.42	1.39	◎	未発生	未発生	2.0	◎
実施例 4	1.38	1.39	◎	未発生	未発生	2.5	◎
実施例 5	1.43	1.37	○	未発生	未発生	3.0	○
比較例 1	1.42	1.25	○	未発生	発 生	1.0	◎
比較例 2	1.32	1.30	△	発 生	未発生	3.5	△

◎:優 ○:良 △:実用上可 ×:不可

【0104】

【発明の効果】本発明によれば、有機感光体の削れを防止しながら、フィルミング、融着の発生しない静電荷像

現像用トナーであり、現像性、耐久性に優れており、常に鮮明な画像を与えることができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
			G 0 3 G 9/08	3 6 5
(72) 発明者 川上 宏明			(72) 発明者 藤原 雅次	
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノ ン株式会社内			東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノ ン株式会社内	